

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-6568

(P2004-6568A)

(43) 公開日 平成16年1月8日 (2004.1.8)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

4 G 0 7 7

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

D

5 F 0 4 1

H 0 1 L 29/201

H 0 1 L 29/201

5 F 0 4 5

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-211603 (P2002-211603)

(22) 出願日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(31) 優先権主張番号 特願2002-84851 (P2002-84851)

(32) 優先日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「高効率電光変換化合物半導体開発 (21世紀のあかり計画) エネルギー使用合理化技術開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(74) 代理人 100077540

弁理士 高野 昌俊

(72) 発明者 平松 和政

三重県四日市市芝田1-4-22

(72) 発明者 三宅 秀人

三重県久居市野村町372番地303

(72) 発明者 坊山 晋也

三重県一志郡一志町井生1446

(72) 発明者 前田 尚良

茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

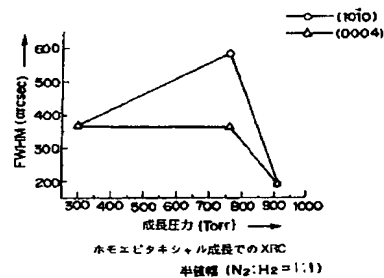
(54) 【発明の名称】 3-5族化合物半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 欠陥密度のより小さい窒化物系3-5族化合物半導体を得ることができる3-5族化合物半導体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 下地層の上に、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $x + y + z = 1$) で表される窒化物系3-5族化合物半導体の結晶層をハイドライド気相成長法により形成する場合、窒化物系3-5族化合物半導体の形成時に成長圧力を800 Torr以上とする。このように、成長圧力を800 Torr以上とすることにより、結晶性を著しく改善することができる。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板の上に、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $x + y + z = 1$) で表される窒化物系 3-5 族化合物半導体の結晶層をハイドライド気相成長法により形成する方法であって、前記窒化物系 3-5 族化合物半導体の形成時に成長圧力を 800 Torr 以上とすることを特徴とする 3-5 族化合物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハイドライド気相成長 (HVPE) 法により窒化物系の 3-5 族化合物半導体をエピタキシャル成長させて製造するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ (ただし、 $x + y + z = 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される窒化物系 3-5 族化合物半導体は、3 族元素の組成を変えることにより直接型のバンドギャップエネルギーを調整して、紫外から赤色の波長の光エネルギーに対応させることができるため、紫外から可視領域にわたる高効率の発光素子用材料として利用可能である。また、これまで一般に用いられている Si あるいは GaAs などの半導体に比べて大きなバンドギャップを持つために、従来の半導体では動作できないような高温においても半導体としての特性を有することを利用して、耐環境性に優れた電子素子の作製が原理的に可能である。

【0003】

ところで、上述した窒化物系 3-5 族化合物半導体は、融点付近での蒸気圧が非常に高いため、大きな結晶を成長することが非常に難しく、半導体素子作製のための基板として用いることができるような実用的な大きさの結晶が得られていない。このため、該化合物半導体の作製には、Si、GaAs、SiC、サファイア、ZrB₂ 等、該化合物半導体と類似の結晶構造を有して大きな結晶が作製可能な材料を基板として、この上に所要の化合物半導体の単結晶薄膜層をヘテロエピタキシャル成長させるのが一般的である。現在、このような方法を用いることによって、比較的良質な該化合物半導体の結晶が得られるようになっている。一般的には、有機金属気相成長 (MOVPE) 法により、パフ層を用いた成長で、(0004) の X 線ロックンングカーブの評価で、200 秒程度の半値幅が得られている。

【0004】

一方、HVPE 法は、該化合物半導体の成長方法のうちで、とくに高い成長速度を実現でき、不純物の取り込みを抑えた高純度の結晶成長を実現できる成長方法である。ところが、HVPE 法では、パフ層を用いた 2 段階成長によるヘテロエピタキシャル成長手法が MOVPE 法などに比べてまだ未確立であり、通常は MOVPE 法などにより成長した 3 μm 程度の薄膜を下地層としてその上に HVPE 法でホモエピタキシャル成長を行い、該化合物半導体の厚膜を得ているのが実状である。ただし、HVPE 法によりホモエピタキシャル成長を行っても、クラックが発生することで、広い面積にわたる高品質の結晶を得ることは困難である。また、X 線ロックンングカーブの半値幅が下地層より広くなり、HVPE 法により成長した層の結晶性が下地層より低下する現象などが明らかとなっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、HVPE 法により結晶性に優れた該化合物半導体を成長する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

上記課題を解決するため、本発明者等は、HVPE法によるGaN結晶成長は一般的に常圧で行われているが、成長圧力の変化が結晶性に影響を与えることが考えられるとの観点から種々の実験を重ね、その結果、成長圧力が常圧より若干高圧の場合に結晶品質が飛躍的に向上するという知見を得、これに基づき本発明をなすに至ったものである。

【0007】

すなわち、本発明によれば、基板の上に、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $x + y + z = 1$) で表される窒化物系3-5族化合物半導体の結晶層をハイドライド気相成長法により形成する方法であって、前記窒化物系3-5族化合物半導体の形成時に成長圧力を800 Torr以上とすることを特徴とする3-5族化合物半導体の製造方法が提案される。

10

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は、HVPE法により窒化物系3-5族化合物半導体を製造する方法において、成長圧力を800 Torr以上とすることを特徴とする。成長圧力は、好ましくは850 Torr以上、より好ましくは900 Torr以上である。成長圧力が800 Torrより低い場合本発明の効果が得られない。

【0009】

基板としては、Si、GaAs、SiC、ZrB₂、サファイア等を適宜に用いることができる。またMOVPE法、分子線エピタキシー(MBE)法などによりあらかじめ上述の基板上に成長した窒化物系化合物半導体を基板として用いることができる。このような基板上にHVPE法を用いて窒化物系3-5族化合物半導体をエピタキシャル結晶成長させる場合に成長圧力を常圧よりも若干高い圧力とすることにより、得られた窒化物系3-5族化合物半導体の結晶性を常圧での成長に比べ著しく改善することができる。その理由は、明確ではないが、加圧することにより成長機構が変化し、結晶性が改善されることが主たる原因であると考えられる。

20

【0010】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態の一例につき詳細に説明する。

【0011】

図1は、本発明の方法の実施の形態の一例を説明するための製造工程説明図である。まず、適宜の大きさのサファイア基板1を用意し、油分、水分の除去のための洗浄を行う(図1(A))。洗浄のための洗浄液は従来より用いられている公知のものを使用することができる。

30

【0012】

次に、洗浄されたサファイア基板1をMOVPE反応器内に入れて、1000℃程度の高温で表面エッチングを行なう。つぎに温度を500℃程度とし、AlN、GaN、AlGaN、SiC等のパッファ層2を形成する(図1(B))。パッファ層2を形成後再び温度を1000℃程度とし窒化物系3-5族化合物半導体層3を形成する(図1(C))。こうして得られた半導体積層結晶体を本発明の下地層Bとして用いる。つぎに上述のようにして得られた下地層BをHVPE成長装置にセットし、一般式 $In_x Ga_y Al_z N$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $x + y + z = 1$) で示される窒化物系3-5族化合物半導体であるGaNをエピタキシャル結晶成長させて、GaN薄膜結晶層4を成長させる(図1(D))。下地層B上にGaN薄膜結晶層4をエピタキシャル結晶成長させるとき、成長温度条件は公知の適宜の温度条件とすることができるが、成長圧力条件は800 Torr以上とする。このように、成長圧力を常圧よりも若干高い圧力である800 Torr以上とすることにより、GaN薄膜結晶層4の結晶品質を常圧とした場合に比べて著しく向上させることができる。

40

【0013】

図2には、本発明に用いることができるHVPE半導体製造装置の一例の要部がその反応器内の温度プロファイルと共に概略的に示されている。図2において、図2(A)は気相成長半導体製造装置10の要部の概略構成図、図2(B)は気相成長半導体製造装置10

50

の反応器内の温度プロファイルを示す線図である。

【0014】

気相成長半導体製造装置10は、図示しない原料供給系統からの原料ガスが原料供給ライン11を介して供給される反応器12を備え、反応器12内には下地層Bを載せて加熱するためのサセプタ17が設けられている。原料供給ライン11はパージガスである N_2 ガスを供給する第1ライン11A、 NH_3 とキャリアガスとを供給する第2ライン11B、HC1とキャリアガスとを供給する第3ライン11Cから成っている。第2ライン11Bによって供給されるキャリアガスは、 N_2 又は H_2 の各単体ガス、あるいは N_2 と H_2 との混合ガスとすることができる。第3ライン11Cによって供給されるキャリアガスもまた、 N_2 又は H_2 の各単体ガス、あるいは N_2 と H_2 との混合ガスとすることができる。

10

【0015】

反応器12の排気ポート12Aには、排気ライン13が接続されており、排気ライン13に設けられた流量調節弁VLによって排気ライン13から排出される排気ガスの流量を調節し、これにより反応器12内の圧力を制御できる構成となっている。したがって、流量調節弁VLの調節により反応器12内の成長圧力を所望の値とすることができる。

【0016】

符号14で示されるのは反応器12内の圧力を検出するための圧力センサであり、圧力センサ14からの出力は圧力表示装置15に送られ、圧力表示装置15によって反応器12内の成長圧力をモニタすることができる構成となっている。本実施の形態では、圧力センサ14は排気ライン13であって排気ポート12Aと流量調節弁VLとの間に取り付けられており、これにより反応器12内の圧力を検出する構成となっている。

20

【0017】

一方、符号16で示されるのはサセプタ17を加熱するための電気炉であり、電気炉16に図示しない電源から加熱用の電流を流すことにより反応器12を所要の成長温度プロファイルに加熱することができる。図2(B)には、反応器12内の成長温度プロファイルの一例が示されている。

【0018】

気相成長半導体製造装置10は、以上のように構成されているので、原料供給ライン11を介して反応器12内に供給される原料ガスは、電気炉16によって加熱されているサセプタ17に設けられた下地層B(図2(A)では図示するのが省略されている)上で反応し、下地層B上に所望のGaN薄膜結晶を気相成長させることができるようになっていく。使用済みのガスは排気ポート12Aより外部に排出され、排気ライン13を通過して図示しない排ガス処理装置へ送られる。

30

【0019】

具体的に説明すると、反応器12内のサセプタ17上に図1の(C)の工程で得られた下地層Bを載せた後、原料ガスを反応器12に送り、成長温度を例えば図2に示す温度プロファイルとし、下地層B上にGaN薄膜結晶層4を成長させる(図1(D)参照)。

【0020】

このとき圧力表示装置15を見ながら流量調節弁VLを調節して排気ライン13を通る排気ガスの流量を制御することにより、反応器12内の成長圧力が例えば800 Torrとなるように原料ガスの流量を調節することができる。

40

【0021】

このように、成長圧力を常圧より若干高い800 Torrか又はこれ以上の圧力とすることにより、図1の(D)に示すように下地層B上に高品質のGaN薄膜結晶層4が成長する。窒化物系3-5族化合物半導体をHVPE法によりエピタキシャル結晶成長させる場合、成長圧力を常圧より若干高い圧力にするだけで、結晶性の極めて良好な窒化物系3-5族化合物半導体を製造することができるので、低コストにて高品質の窒化物系3-5族化合物半導体を製造することができ、極めて工業的価値に優れているものである。

【0022】

50

以上、本発明の実施の形態の一例について説明した。ここでは、下地層B上にGa₂N₃薄膜結晶層4を成長させる場合の例について説明したが、本発明はこの実施形態に限定されるものではない。例えば、ELO法を用いてGa₂N₃層を再成長させて形成する場合、同様にして本発明を用いることができ、優れた効果を同様に得ることができる。また比較的格子定数の近い材料の基板を下地層として直接本発明を用いてもよい。

【0023】

【実施例】

（実施例1）

図2に示した気相成長半導体製造装置10を用い、以下のようにして、サファイア基板上にMOVPE法により形成したGa₂N₃層を下地層としてGa₂N₃薄膜層を成長させた。

【0024】

昇温開始と同時に流量調節弁VLを調節して反応器12内部の圧力制御を行い、反応器12内の温度プロファイルを図2（B）に示すものとした。V/I I Iは25（NH₃分圧：0.2 atm、GaCl分圧：8×10⁻³ atm）で原料供給量を一定とし、反応器12の内部圧力を910 Torrとして成長を行った。流速を一定にするために、圧力にあわせてキャリアガス流量を変化させた。また、キャリアガスはN₂：H₂=1：1の混合キャリアガスの条件で実験を行った。また比較のために圧力を300 Torr、760 Torrとした場合の試料も作製した。

【0025】

成長圧力を910 Torrとして作製した本発明による試料、及び成長圧力を300 Torr、760 Torrとして作製した比較のための各試料について結晶性を評価するためのX線回折測定を行った。この測定により得られた、（0004）、（10-10）XRC半値幅と成長温度との関係が図3に示されている。（0004）回折、（10-10）回折の各結果とも、成長温度が910 Torrの場合に最も半値幅が小さく、成長温度が300 Torr、760 Torrの各場合と比べて著しく結晶性が改善されているといえる。このことから、成長圧力を増加することによりGa₂N₃薄膜層の結晶性が向上することがわかる。

【0026】

図4は、成長圧力を910 TorrとしてGa₂N₃薄膜層を成膜した時の表面状態を示す図である。図5は成長圧力を760 TorrとしてGa₂N₃薄膜層を成膜した時の表面状態を示す図である。両者を比較することにより、成長圧力を760 Torrから910 Torrにただけでクラックの発生が抑えられその表面状態が著しく良好となることが表面観察によっても確認された。

【0027】

（実施例2）

成長圧力を836 Torrとしたことを除いては実施例1と同様にして、サファイア基板上にMOVPE法により形成したGa₂N₃層を下地層としてGa₂N₃薄膜層を成長させた試料を作製した。この試料について光学顕微鏡により表面モフォロジーを観察したところ、クラックの発生も見られず実施例1と同様に良好であった。またXRCにより（0004）および（10-10）回折の半値幅を測定したところ、それぞれ175秒、220秒であり、実施例1とほぼ同等のよい結晶性を示した。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば、上述の如く、窒化物系3-5族化合物半導体をHVPE法によりエピタキシャル結晶成長させる場合、成長圧力を常圧より若干高い圧力にするだけで、結晶性の極めて良好な窒化物系3-5族化合物半導体を製造することができるので、低コストにて高品質の窒化物系3-5族化合物半導体を製造することができ、極めて工業的価値に優れているものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の実施の形態の一例を説明するための製造工程説明図。

10

20

30

40

50

【図 2】図 1 の各工程で使用される気相成長半導体製造装置の要部をその反応器内の温度プロファイルと共に概略的に示す図。

【図 3】本発明により作製した試料について成長圧力と半値幅との関係を示す図。

【図 4】成長圧力を 910 Torr で GaN 薄膜層を形成した時の表面状態の一例を示す図。

【図 5】成長圧力を 760 Torr で GaN 薄膜層を形成した時の表面状態の一例を示す図。

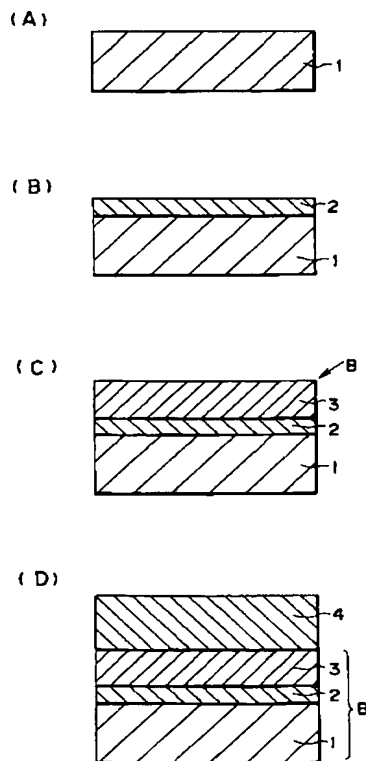
【符号の説明】

- 1 サファイア基板
- 2 バッファ層
- 3 窒化物系 3-5 族化合物半導体層
- 4 GaN 薄膜結晶層
- 10 気相成長半導体製造装置
- 11 原料供給ライン
- 12 反応器
- 14 圧力センサ
- 15 圧力表示装置
- 17 サセプタ
- B 下地層
- VL 流量調節弁

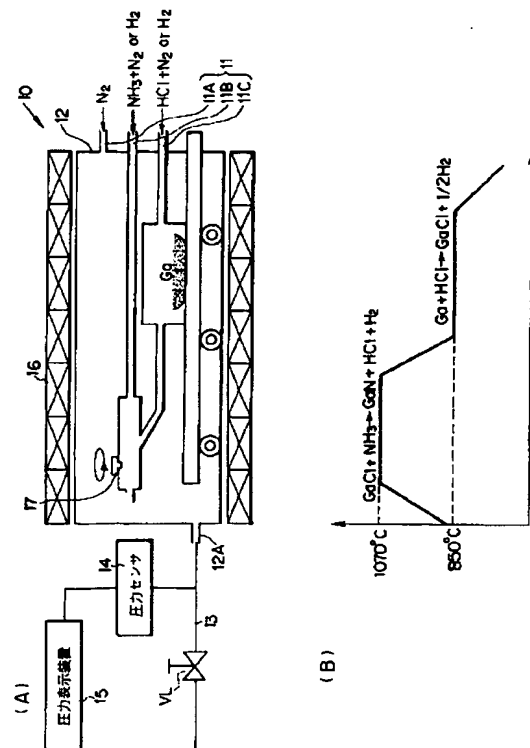
10

20

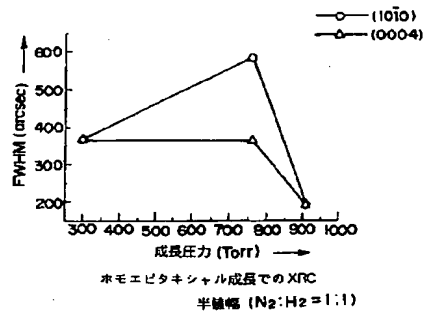
【図 1】



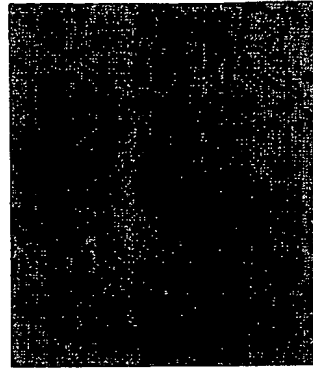
【図 2】



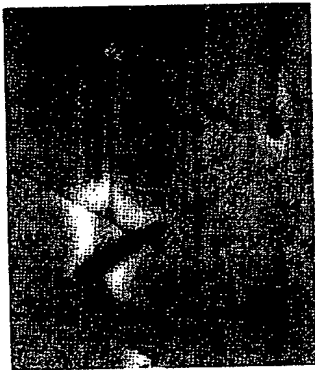
【図 3】



【図 4】



【図 5】



NOT AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 家近 泰

茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE11 BE15 DB04 EA04 TB02 TC08

5F041 AA40 CA34 CA40 CA46 CA64 CA65

5F045 AA01 AB14 AC03 AC12 AE30 AF09 BB12 CA09 DQ08